

W 1614 - 02

WATER-SOLUBLE DISAZO COMPOUND

Patent number: JP60156759
Publication date: 1985-08-16
Inventor: MATSUO TADASHI; others: 02
Applicant: NIPPON KAYAKU KK
Classification:
- international: C09B31/072
- european:
Application number: JP19840010228 19840125
Priority number(s):

Report a data error here**Abstract of JP60156759**

NEW MATERIAL: A compound shown by the formula I [X is nitro, or amino; A is group shown by the formula II, or III (R1 is H, methoxy, methyl, OH, nitro; R2 is H, methyl, methoxy, acetylamino, etc.; R3 is H, methoxy, or ethoxy; n is 0, or 1); Y is (methyl)amino, acetylamino, N-methyl-N-acetylamino (substituted) phenylamino, etc.; with the proviso that Y is bonded to 6-7 position of naphthalene nucleus, when X is nitro, cases where R1 is methoxy, ethoxy, R2 is H, methyl, methoxy, etc. and Y is (methyl)amino, phenylamino, etc. are omitted], and its copper complex compound.

EXAMPLE: A compound shown by the formula IV.

USE: For preparing polarizing film. Having improved sublimation resistance and heat stability.

PREPARATION: A compound shown by the formula V is diazotized, and coupled with a compound shown by the formula VI, etc. to give a monoazo compound shown by the formula VII. This compound is further diazotized, and coupled with a compound shown by the formula VII, to give a compound shown by the formula I (X is nitro).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭60-156759

⑫ Int.Cl.

C 09 B 31/072

識別記号

府内整理番号
7433-4H

⑬ 公開 昭和60年(1985)8月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 水溶性ジスアゾ化合物

⑮ 特願 昭59-10228

⑯ 出願 昭59(1984)1月25日

⑰ 発明者 松尾 正 鴻巣市笠田475-2

⑰ 発明者 井上 順子 川口市中青木3-1-16

⑰ 発明者 平沢 豊 大宮市東大宮3-8-24

⑰ 出願人 日本化薬株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目2番1号

⑰ 代理人 弁理士 竹田 和彦

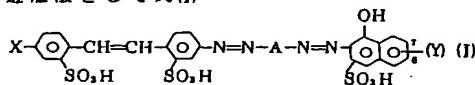
明細書

1. 発明の名称

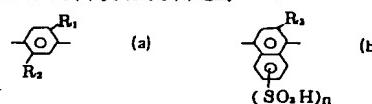
水溶性ジスアゾ化合物

2. 特許請求の範囲

(1) 遊離酸として式(I)



(式(I)においてXはニトロ基又はアミノ基を、Aは式(a)又は式(b)とする。)



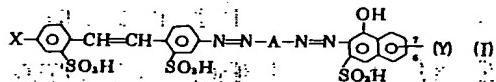
(式(a)又は(b)においてR1は水素原子、メトキシ基、エトキシ基、メチル基又は水酸基を、R2は水素原子、メチル基、メトキシ基、エトキシ基、アセチルアミノ基又はウレイド基を、R3は水素原子、メトキシ基又はエトキシ基をnは0又は1を各々表わす。)

を表わす。又Yはアミノ基、メチルアミノ基、アセチルアミノ基、N-メチル-N-アセチルアミノ基、 β -ヒドロキシエチルアミノ基、フェニル核がニトロ基、アミノ基、水酸基、メチル基、スルホン酸基、カルボキシル基の1~2個によって置換されていてもよいフェニルアミノ基又はベンゾイルアミノ基を表わす。但しYはナフタリン核の6又は7位に結合しているものとし、Xがニトロ基である場合には式(a)のR1がメトキシ基、エトキシ基、R2が水素原子、メチル基、メトキシ基、エトキシ基及びYがアミノ基、メチルアミノ基、 β -ヒドロキシエチルアミノ基、フェニルアミノ基、カルボキシルアミノ基、スルホフェニルアミノ基である場合を除く。]で表わされる水溶性ジスアゾ化合物又はこの銅錯塩化合物。

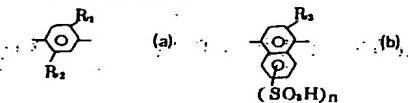
3. 発明の詳細な説明

本発明は水溶性ジスアゾ化合物に関する。更に詳しくは遊離酸として式(I)

特圖昭60-156759(2)



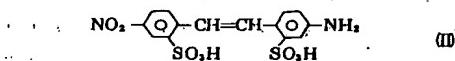
[式(I)においてXはニトロ基又はアミノ基を、Aは式(a)又は式(b)]



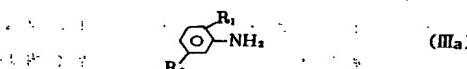
(式(a)又は(b)においてR₁は水素原子、メトキシ基、エトキシ基、メチル基又は水酸基を、R₂は水素原子、メチル基、メトキシ基、エトキシ基、アセチルアミノ基又はウレトイド基を、R₃は水素原子、メトキシ基又はエトキシ基を、nは0又は1を各々表わす)を表わす。又Yはアミノ基、メチルアミノ基、アセチルアミノ基、N-メチル-N-アセチルアミノ基、β-ヒドロキシエチルアミノ基、フェニル核が二トロ基、アミノ基、水酸基、メチル基、スルホン酸基、カルボキシル基の1～2個によって置換されていてもよいフェニルアミノ基又はベン

- 3 -

·五〇

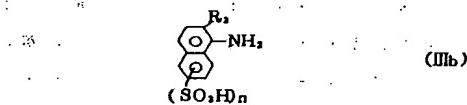


で表わされる化合物を常法によりジアゾ化し、式(III_a)。



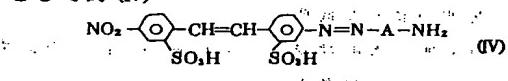
(式(IIIa)中、 R_1 および R_2 は前記と同じ意味を表わす。)

又は遊離酸として式(IIIb)



(式(IIIb)中、 R_3 および n は前記と同じ意味を表わす。)

で表わされる化合物とカップリングし、遊離酸として(IV)



- 5 -

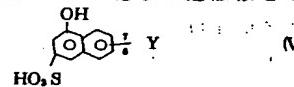
ソイガアミノ基を各々表わす。但しYはナフタリン核の6又は7位に結合しているものとし、Xがニドロ基である場合には式(a)のR₁がメトキシ基、エトキシ基、R₂が水素原子、メチル基、メトキシ基、エトキシ基及びYがアミノ基、メチルアミノ基、ターヒドロキシエチルアミノ基、フェニルアミノ基、カルボキシフェニルアミノ基、スルホフェニルアミノ基である場合を除く。上で表わされる水溶性ジスアゾ化合物又はこの鉄錯塩化合物に関する。

本発明のジスアゾ化合物はセルロース繊維の染色にも用いられる事が出来るが、主な用途は偏光膜の製造用である。従来、偏光膜製造用の着色剤としてはヨウ素が用いられているが、ヨウ素を用いた偏光膜は耐昇華性が劣り、熱安定性が低いので使用される分野が制限されている。本発明の目的は耐昇華性熱安定性の優れた偏光膜製造用の化合物を提供する事にある。

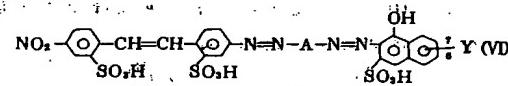
本発明の水溶性ジスアゾ化合物は、一般的には、次のように製造される。即ち遊離酸として

- 4 -

(式IV) 中の "A" は前記と同じ意味を表わす。) で表わされるモノアゾ化合物を製造し、このものを更にジアゾ化して遊離體として式M₂、

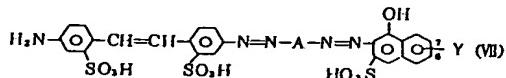


(式M)中、Yは前記と同じ意味を表わし、基Yは6位または7位にある。)で表わされる化合物と常法によりカップリングし、遊離酸として式(VI)



(式(VI)中AおよびYは前記と同じ意味を表わし、基Yは6位または7位に結合している)で表わされる水溶性ジスアゾ化合物を製造する。更に式(VI)で表わされる化合物を硫酸銅等で処理してその銅錯塩化合物を製造する。また式(VD)で表わされる化合物を硫化ソーダ等により還元して遊離酸として式(VD)

- 6 -



(式(VII)中、AおよびYは前記と同じ意味を表わし、基Yは6位または7位に結合している)で表わされる化合物を製造し、式(Ib)で表わされる化合物を製造し、更に必要に応じて硫酸銅等で処理して式(VII)の化合物の銅錯塩化合物を製造する。

式(I)で表わされる化合物は通常ナトリウム塩として製造するが、それらは、遊離酸として、あるいはカリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩、アルキルアミン、エタノールアミン類の塩として製造する事が出来る。

式(IIIa)で表わされる化合物の具体的な例としては、p-クレシジン、2,5-ジメトキシアニリン、2,5-ジエトキシアニリン、アニリン、p-キシリジン、m-トルイジン、N-アセチル-m-フェニレンジアミン、5-アセチルアミノ-2-メトキシアニリン、5-ウレイドアミ-

-7-

-アミノベンゾイル)J酸、N-(4-アミノ-3-メチルベンゾイル)J酸、N-(β-ヒドロキシエチル)J酸、N-(3-又は4-カルボキシベンゾイル)J酸、N-(4-アミノ-3-スルホベンゾイル)J酸、N-(4-ヒドロキシ-3-カルボキシベンゾイル)J酸、N-(4-ニトロフェニル)J酸、1-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン-3-スルホン酸(以下T酸と略す)、N-メチルT酸、N-アセチルT酸、N-メチル-N-アセチルT酸、N-フェニルT酸、N-(3-又は4-カルボキシフェニル)T酸、N-(3-又は4-スルホフェニルT酸)、N-(4-アミノ-3-スルホフェニル)T酸、N-(β-ヒドロキシエチル)T酸、N-(p-メチルフェニル)T酸、N-ベンゾイルT酸、N-(3-又は4-カルボキシベンゾイル)T酸、N-(3-又は4-スルホベンゾイル)T酸、N-(4-アミノ-3-スルホベンゾイル)T酸、N-(4-

-9-

特開昭60-156759(3)

N-2-メトキシアニリン、N-ウレイドアミノ-m-フェニレンジアミン等が挙げられ、式(IIIb)で表わされる化合物の具体的な例としては2-エトキシ-1-ナタチルアミン-6-スルホン酸、2-メトキシ-1-ナタチルアミン-6-スルホン酸、2-エトキシ-1-ナフチルアミン、α-ナフチルアミン、2-メトキシ-1-ナフチルアミン、1-ナフチルアミン-6-スルホン酸、1-ナフチルアミン-7-スルホン酸等が挙げられ、式(V)で表わされる化合物の具体的な例としては、1-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン-3-スルホン酸(以下J酸と略す)N-フェニルJ酸、N-メチルJ酸、N-アセチルJ酸、N-メチル-N-アセチルJ酸、N-ペニソイルJ酸、N-(3-又は4-カルボキシフェニル)J酸、N-(3-又は4-スルホフェニル)J酸、N-(4-アミノ-3-スルホフェニル)J酸、N-(4-ヒドロキシ-3-カルボキシフェニル)J酸、N-(4-ニトロベンゾイル)J酸、N-(4-

-8-

-メチルベンゾイル)T酸、N-(4-ニトロフェニル)T酸、N-(4-ニトロフェニル)T酸等があげられる。

本発明の化合物は、通常の染色法で木綿、スルロース基質にも良く染着するので、これらの基質の染色にも有用であるが、特に二色性を有する偏光膜製造の為の着色剤として価値がある。従来、ヨウ素を偏光素子(着色剤)とする偏光膜は偏光率が高い事、可視光全領域について光吸収性を有している等の理由で広く用いられているが、堅牢性に乏しく熱あるいは光に長時間曝露されると消色したり、昇華したりして効果が著しく低下する欠点がある。

式(I)のジスアゾ化合物又はこの銅錯塩化合物を偏光素子(着色剤)として用いるとこの様な欠点が解消され、偏光率が高く堅牢度に優れた偏光膜を得る事が出来、従来限定されていた偏光膜の用途を大幅に拡大することが出来る。

偏光膜製造の為の素材としては、ポリビニルア

-10-

ルコール、セロファン等の水酸基を持った合成又は再生のポリマー類又はナイロンのようなポリアミド系樹脂又はポリビニルアルコールと酢酸ビニルとの共重合物等の樹脂類が用いられる。これらの素材を常法により式(I)のジスアゾ化合物又はこの銅錯塩化合物で染色又は着色して必要に応じ延伸処理して偏光膜がつくられる。

次に実施例により本発明をさらに詳しく説明する。これらの実施例において部は重量によりそして百分率は、重量による。実施例においてスルホン酸基、カルボキシル基は遊離の形で表わすものとする。

実施例 1.

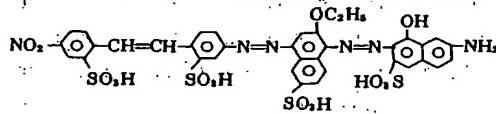
4-ニトロ-4'-アミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸ソーダ 5 7.7 部を常法によりジアゾ化し、さらにこの中へ2,5-ジメトキシアニリン2 0.9 部を塩酸水溶液に溶解したものを加え、酢酸ソーダで中和して、カップリングする。反応が終了したら塩酸で酸析し、沪過、乾燥すれば、7 7.8 部のモノアゾ化合物(次式)が得られた。

-11-

コールフィルムの最大吸収波長(λ_{max})は610 nmであり深青色を呈した。この染色フィルムを延伸して偏光性のすぐれた染色フィルムを得た。

実施例 2.

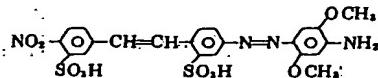
実施例1において2,5-ジメトキシアニリンの代りに2-エトキシナフチルアミン-6-スルホン酸3 6.5 部を、N-(3-カルボキシー-4-ヒドロキシフェニル)J酸の代りにJ酸3 0.6 部を使用する事を除いて実施例1と同様にして、次式で示す水溶性ジスアゾ化合物9 3.4 部を得た。



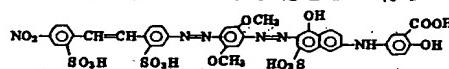
このジスアゾ化合物で染色されたポリビニルアルコールフィルムの最大吸収波長(λ_{max})は627 nmであり深青色を呈する。この染色フィルムに延伸処理を施し偏光性のすぐれた染色フィルムを得た。

-13-

特開昭60-156759(4)



このモノアゾ化合物7 7.8 部を水1 7.0 部に苛性ソーダ1 1.7 部と共に溶解し、この溶液に亜硝酸ソーダ1 0.3 部を溶解する。別に、水1 6.0 部、3 5%塩酸7 5 部で塩酸水溶液を作り、これに前記のモノアゾ化合物と苛性ソーダ、亜硝酸ソーダとの混合溶液を滴下して15~20℃でジアゾ化する。ジアゾ化が終了したらスルファミン酸を加えて過剉の亜硝酸イオンを消去する。N-(3-カルボキシー-4-ヒドロキシフェニル)J酸4 8.0 部を1 0%ソーダ灰水溶液1 0.0 部に溶解したものに前記ジアゾニウム塩を加え、10~15℃でカップリングする。一夜攪拌後生成した沈殿を沪別し、乾燥すれば、1 1 0.6 部の次式で表わされる水溶性ジスアゾ化合物が得られた。



このジスアゾ化合物で染色されたポリビニルアル

-12-

実施例 3 ~ 1. 8.

式(IIIa)または式(IIIb)および式(V)で示される化合物として次表に示される化合物を用い、実施例1, 2と同様な方法により式(VI)に相当する水溶性ジスアゾ化合物を製造した。表中色相、 λ_{max} は、ともにポリビニルアルコールフィルムに染色したものについてである。

実施例	II _a 又はII _b の化合物	Vの化合物	色相	λ_{max} (nm)
3	2-メトキシ-5-アセチルアミノアニリン	J酸	深暗青色	608
4	...	J酸	深 色	684
5	...	N-フェニルJ酸	鮮明青色	598
6	2,5-ジメトキシアニリン	N-(4-アミノ-3-スルホフェニル)J酸	深 色	560
7	...	N-(4-アミノ-3-スルホフェニル)J酸	鮮明青色	620
8	2-エトキシ-1-ナフチルアミン-6-スルホン酸	J酸	深暗青色	627
9	...	N-フェニルJ酸	青 色	660
10	...	J酸	鮮明青色	613

-14-

実施例	III _a 又はIII _b の化合物	Vの化合物	色相	λ_{max} (nm)
11	2,5-ジメトキシアニリン	N-(4-メチルフェニル)J酸	青色	601
12	アニリン	N-メチル-N-アセチルJ酸	赤色	530
13	2,5-ジメチルアニリン	N-ベンゾイルJ酸	赤色	538
14	3-クレイドアニリン	N-(4-アミノベンゾイル)J酸	青味深色	549
15	1-ナフチルアミン-6-スルホン酸	N-フェニルJ酸	青色	615
16	2-メトキシ-1-ナフチルアミン-6-スルホン酸	N-フェニルJ酸	青色	661
17	1-ナフチルアミン	N-フェニルJ酸	青色	625
18	アニリン	J酸	褐色	580

実施例19.

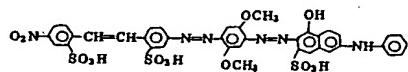
実施例1で製造したジスアゾ化合物101.7部を水300.0部に溶解し、CuSO₄·5H₂Oの2.0%水溶液137.5部、N-メチル-N-エタノールアミン5.0部、25%アンモニア水39.2部を加え、95℃で4.5時間反応させた。少量の塩酸でこの反応液をpH9.0とし反応液に対して3.0%の

-15-

実施例	III _a 又はIII _b の化合物	Vの化合物	色相	λ_{max} (nm)
20	2-エトキシ-1-ナフチルアミン-6-スルホン酸	N-フェニルJ酸	綠味青色	665
21	2-メトキシ-5-ウレイドアニリン	*	深緑色	630
22	2-メトキシ-5-アセチルアミノアニリン	*	深緑色	632
23	2,5-ジメトキシアニリン	N-フェニルJ酸	青緑色	648

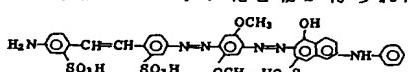
実施例24.

次式で表わされるジスアゾ化合物19.1部を水100部に溶解し、炭化ソーダ3.1部を加え40



℃で2時間反応させた。

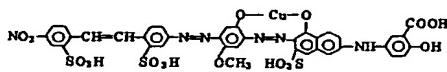
反応終了後、反応液に対して5%の食塩を加えて塩析し沪別し、乾燥すると17.6部の次式で表わされる水溶性ジスアゾ化合物が得られた。



このジスアゾ化合物で染色されたポリビニルアルコールフィルムの最大吸収波長(λ_{max})は622nm

特開昭60-156759(5)

食塩を加え、生成した沈殿を沪別、乾燥して次式で表わされる銅錯塩化合物9.0部を得た。



このジスアゾ化合物で染色されたポリビニルアルコールフィルムの最大吸収波長(λ_{max})は657nmであり緑青色を呈した。

実施例20～23.

式(III_a)または式(III_b)および式(V)で示される化合物として、次表に示される化合物を用いて実施例1.2と同様にして式(VI)に相当するジスアゾ化合物を製造し次に実施例1.9と同様な方法で銅錯塩化する事によりそれらの銅錯塩化合物を製造した。表中色相、 λ_{max} はポリビニルアルコールフィルムに染色したものについてである。

-16-

であり緑青色を呈した。

実施例25～37.

式(III_a)または式(III_b)および式(V)で示される化合物として次表に示される化合物を用い式(VI)に相当する水溶性ジスアゾ化合物を製造し次いで実施例2.4と同様な方法でニトロ基をアミノ基に還元した。色相、 λ_{max} はこれら化合物で染色したポリビニルアルコールフィルムについてのものである。

実施例	III _a 又はIII _b の化合物	Vの化合物	色相	λ_{max} (nm)
25	2,5-ジメトキシアニリン	J酸	青色	621
26	2-メトキシ-5-メチルアミン	*	青色	619
27	*	N-フェニルJ酸	紫色	592
28	2,5-ジメトキシアニリン	*	鮮明青色	606
29	2-エトキシ-1-ナフチルアミン-6-スルホン酸	J酸	青色	641
30	*	N-フェニルJ酸	青色	669
31	2,5-ジメトキシアニリン	N-(4-ヒドロキシ-3-カルボキシフェニル)J酸	青色	623

-17-

—439—

-18-

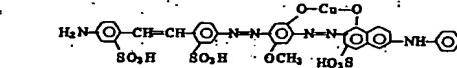
特開昭60-156759(6)

実施例	II_a 又は II_b の化合物	Vの化合物	色相	λ_{max} (nm)
32	2,5-ジメトキシアニリン	N-(4-メチルフェニル)J酸	青色	622
33	2,5-ジエトキシアニリン	N-(4-カルボキシフェニル)J酸	青色	621
34	アニリン	N-(4-アミノベンズイル)J酸	青味赤色	547
35	2-メトキシ-5-アセチルアニリン	N-メチルJ酸	青色	604
36	ムートリジン	N-アセチルJ酸	青味赤色	548
37	アニリン	J酸	紫色	592

実施例 38.

実施例 24 で製造したジスアゾ化合物 5.6 部を水 200 部に溶解し 95°C まで加熱する。この中に、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1.68 部、25% アンモニア水 2.4 部を含有する水溶液 20 部および N-メチル-N-エタノールアミン 5 部を加え、95°C で 3 時間反応させる。反応終了後、反応液に対して 10% の食塩を加えて塩析し、生成した沈殿を沪別し、乾燥すると 4.5 部の次式で表わされる水溶性ジスアゾ化合物が得られた。

-19-



このジスアゾ化合物で染色されたポリビニルアルコールフィルムの最大吸収波長 (λ_{max}) は 650 nm であり、緑青色を呈した。

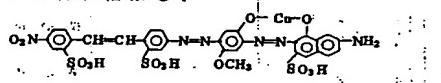
実施例 39 ~ 49.

式 (III_a) または (III_b) および式 (IV) で表わされる化合物として次表に示される化合物を用い式 (VI) に相当する水溶性ジスアゾ化合物を合成し更にこのものを実施例 24 と同様な方法で還元して式 (VII) に相当する化合物を得、更にこれを実施例 38 と同様な方法により銅錯塩化した。色相、 λ_{max} はこれらの化合物で染色したポリビニルアルコールフィルムについてのものである。

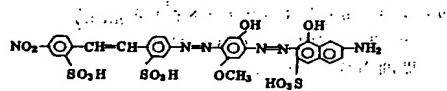
-20-

実施例 50

次式で表わされるジスアゾ化合物 2.1 部を水 1000 部に溶解し、



エチレンジアミンテトラ酢酸二ナトリウム塩 (二水和物) 1.3 部を加え 35°C で反応させる。反応終了後、水溶液容量に対して 7% の食塩を加えて塩析する。生成した沈殿を沪別し、乾燥して 4.7 部の次式で表わされる水溶性ジスアゾ化合物を得た。



このジスアゾ化合物で染色されたポリビニルアルコールフィルムの最大吸収波長 (λ_{max}) は 616 nm であり赤味がかった青色を呈した。

特許出願人 日本化素株式会社

-21-

-440-

-22-